固相一液相転移の幾何学的考察

京大理　小川　泰

固相一液相転移が幾何学的秩序に関わる相転移であることはいうまでもない。また高密度流体相自体についても，Mayer流のクラスター積分を試みれば直ちに判るように，どんな粒子配置がエネルギー的に得で多様に存在するかという空間の幾何学的性質が極めて重要である。充分接近した粒子間に大きい斥力が働く場合には，高々有限の引力で得をする前に斥力で損をしない幾何学的配置を考える必要がある。このように考えると幾何学的制約を正しくとり入れた統計論・確率論，いわば統計幾何学[1]とでも呼ぶべき分野の開拓が望まれる。液体論としてはBernal－Collins－Finney[2]等の仕事がこれに属する。著者達も確率過程論的見地をもち込んだ stochastic geometry（SG）の立場から二次元剛体円板問題を扱い[3]，通常の周期性結晶秩序を導入せずに，計算機実験[4]での高密度相に極めて近い圧力を得た。

二次元の全粒子配置が与えられたとき，「3粒子ABCの作る3角形ABCの外接円内に他粒子が存在しないとき，これらの粒子は互いに隣接している」という隣接（contiguity）の定義に従って全ての隣接粒子対を線分で結ぶことにより，二次元空間は一義的にこのような3角形でモザイク的におおいつくされる。この3角形の分布を定常確率過程として記述する斉次方程式を導き，状態方程式等を高密度展開の形で求めることができた。但し，最稠密時の体積を V_0 としたとき量

$$\frac{pV}{NkT}\left(1-\frac{V}{V_0}\right)$$

の高密度極限値は，周期性秩序を前提とする議論[5]では次元数2であり，計算機実験もこれを支持しているように見えるのに対して，SGによると $(4/3)\pi \approx 2.14$ で7％程大きい。このくいちがい及びこの系での融解についての解釈は本稿の最後に述べる。

このSGに限らず，もっと広く統計幾何学を行いたいが，固相液相転移の幾何学的側面について現在判っていることは，まだほんの断片的なことに過ぎない。

上のSGを三次元剛体球問題に拡張しようとするとき，隣接の定義は3角形ABCの外

接円というところを４面体ＡＢＣＤの外接球とすればよいが，三次元空間は４面体だけではモザイク的におおいつくすことができない。fcc 格子の場合を考えても正４面体の外に正８面体を必要なことはすぐ判る。三次元で最稠密構造で不可避な隙間の形及び大きさは２種類ある。

このような隣接の定義に対して配位数（平均隣接粒子数）は二次元では密度によらず6であり，平均数からのゆらぎが無秩序さの度合を表わしている。これは３角形内角の和が π であるという性質に関係したことであるが，立体幾何学では多面体内角の和についての定理がなく（知らないだけかもしれないが），三次元では配位数自体が無秩序さの度合に関係している。

次のことは上に述べた８面体も必要だという事柄の別の表現かも知れないが，３角格子での隣接6粒子は角度 2π を６等分した全く対称性のよい６方向に配置しているのに対して三次元稠密格子（fcc，hcp）の隣接１２粒子は立体角 4π を相似に等分した方向にはない。正２０面体頂点の方向はこのような方向であるが5回対称を基本としており，この多面体を基にしては格子的長距離秩序は作れない。つまり，三次元結晶では長距離秩序を作るために第一殻での配置で方向の平等性を破っており，平均した上でこの水準での平等性をもつと思われる流体相とは明らかに対称性が異る。それに対し二次元３角格子では短距離での対称性を犠牲にせずに長距離秩序を作っている。これは任意の n に対して正 n 角形が存在するのに対し正 n 面体は n＝4，6，8，12，20 に限られることとも関係している。

このような考察から推測するに，二次元のＡlder 転移は存在しないかも知れない。あるいは存在しても二次転移なのかもしれない。計算機実験は極めて小さい系について行われているものであるし，系の境界条件にも敏感に依存している筈であるが，このことはまだ充分検討されていないようである。計算機実験の結果の系の大きさに対する依存性を注意してみると，系の大きさと共に高密度相の圧力が増す傾向があり，[4] 上の考察と傾向としては矛盾していない。

（注）

1) M.G.Kendall and P.A.P.Moran, “Statistical Probability” (Griffin, London, 1963)

３体相関関数を３つの２体相関の積で近似する有名なKirkwood 重畳近似も，３辺の長さに対する３角形条件を破っており，幾何学的性質を軽視している。また統計

小川 泰

幾何学では，独立変数の選び方に注意を要する。

2） J.D.Bernal and S.V.King, in "Physics of Simple Liquids," edited by Temperley et. al. (North - Holland, Amsterdam, 1968) p.231.
R.Collins, in "Phase Transitions and Critical Phenomena edited by Domb and Green (Academic Press, 1972) p.271.
J.L.Finney, Proc. Roy. Soc. A319, 479, 495 (1970)
その他

3） T.Ogawa and M.Tanemura, Prog. Theor. Phys. 49, №. 3 (1973) 掲載予定

4） B.J.Alder and T.E.Wainwright, Phys. Rev. 127 (1952), 359.
W.W.Wood, in "Physics of Simple Liquids" (1968)
B.J.Alder, W.G.Hoover and D.A.Young, J.Chem Phys. 49 (1968), 3688.

5） F.H.Stillinger, Z.W.Salsburg and R.L.Kornegay, J.Chem. Phys 43 (1965) 932.